

沥青原料对沥青基碳纤维结构与性能的影响^{*}

刘安华²,姚艳波^{1,2},舒欣^{1,2},夏文丽^{1,2},董炎明²

(1. 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 材料学院特种先进材料实验室 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要: 以中间相萘沥青(AR树脂)和各向同性煤沥青(ICP)为原料,系统研究了沥青原料性质与由其制备的碳纤维结构、性能之间的关系。研究表明,AR树脂中的一维有序中间相结构在纺丝中被拉伸,形成不同中间相间的界面,成为应力集中区,在后续碳化过程因应力释放导致纤维开裂而损害其力学性能;而ICP沥青基本为无定形相结构,在纺丝过程中无明显的择优取向,碳化过程石墨化程度低,故其所成的碳纤维无应力集中和开裂问题,但也正是这无定形结构,使其最终力学性能也较差。以上结果说明,原料的性质可以“遗传”到沥青基碳纤维中。因此,改变沥青原料的性质是改善沥青基碳纤维结构和性能的有效途径之一。

关键词: 碳纤维;中间相沥青;各向同性沥青

中图分类号: TQ342.74

文献标识码:A

文章编号:1001-9731(2011)06-1119-04

1 引言

沥青因其具有资源丰富、价格低廉、碳化收率高等优点,成为制备碳纤维的重要原材料之一^[1]。沥青基碳纤维依据其性能不同,可分为通用级沥青基碳纤维和中间相沥青基碳纤维。两者性能差别很大,但制备路线相似,都包括熔融纺丝,氧化交联,以及后续的碳化或石墨化等几个步骤。由各向同性沥青制备的通用级沥青基碳纤维,拉伸强度和弹性模量较低,但制备成本较低,广泛用于民用。而由中间相沥青制备的中间相沥青基碳纤维,模量高、热导率和电导率高,广泛应用于高技术领域。上述两种碳纤维性能上的巨大差异,主要源于原料沥青性质上的差异。

根据来源的不同,原料沥青又可分为煤沥青、石油沥青和合成沥青。煤沥青分子结构中含有较多芳环,而石油沥青含有较多的环烷烃和烷基取代。三菱气体化学公司(MGC)使用萘等芳烃为原料,在HF/BF₃催化下,合成了中间相萘沥青(AR树脂),其分子含有部分环烷烃和烷基取代基,结构均一,且分子量分布窄,中间相含量高,高温流动性好,具有优良的可纺性^[2]。就结构而言,AR树脂与煤沥青的差别较石油沥青大。因此,本文选择中间相萘沥青(AR树脂)和各向同性煤沥青(ICP)作为制备碳纤维的原料,系统研究了两种

原料在化学组分、物理性质、结构上的差异,并探索了其碳纤维结构和力学性能的影响。

2 实验

2.1 材料

中间相沥青(AR树脂),日本三菱气体化学有限公司;各向同性煤沥青(ICP),中国东岛碳素化学有限公司。它们的主要性能如表1所示。

表1 AR树脂和ICP的性质

Table 1 The properties of the AR resin and ICP

Sample	SP (°C)	ρ (g/cm ³)	TS (%)	TI-NMPS (%)	NMPI (%)	H/C
AR resin	272	1.23	31.58	6.29	62.13	0.64
ICP	268	1.07	29.4	22.93	47.67	0.45

SP:软化点;TS:甲苯可溶分;TI-NMPS:甲苯不溶分-N-甲基吡咯烷酮可溶分;NMPI:N-甲基吡咯烷酮不溶分。

2.2 实验步骤

上述两种原料在柱塞式单孔纺丝机熔融纺丝(纺丝温度为320~340°C,卷绕速度为198m/min)所得到的原丝,在流动空气下进行氧化处理(以5°C/min升温至180°C,保温120min;再以1°C/min升温至280°C,保温20min)。氧化纤维最后在氩气保护下进行碳化处理,最终碳化温度为1800°C。

2.3 测试方法

甲苯不溶分(TI):根据GB/T2292-1997标准;N-甲基吡咯烷酮不溶分(NMPI):参照ASTM D2318;原料H/C:Elementar Vario EL III元素分析仪(EA);纤维密度:参考GB/T14901.94标准;原料流变性能:ARES型流变仪;¹³C-NMR:瑞士Bluker Advance II-300型核磁共振仪,交叉极化魔角旋转(CP-MAS);沥青织构:Nikon ME600偏振光显微镜(POM),反射模式;化学结构:Nicolet Avatar 360型红外光谱仪(FT-IR);物相分析:荷兰Panalytical X'Pert Pro型X射线衍射仪(XRD);拉曼:法国Dilor Lab Ram I型共焦显微拉曼(Raman)光谱仪;纤维截面形貌观察:XL-30型环境扫描电镜(SEM);碳纤维拉伸强度和弹性模量测试:参照标准ASTM(D3379-75)。

* 基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51002127,50673082);福建省自然科学基金青年创新资助项目(2009J05134)

收到初稿日期:2010-10-15

收到修改稿日期:2011-01-18

通讯作者:刘安华

作者简介:刘安华(1979-),女,河南商丘人,讲师,博士,主要从事沥青基碳纤维研究。

3 结果与讨论

3.1 原料性质

如表1所示,AR的H/C为0.64,远大于ICP的0.45。说明前者含有较多的脂肪和环烷烃取代基,芳香度低;后者脂肪族与环烷烃含量较低,芳香度较高。这一推论得到FT-IR(图1)的进一步佐证:AR在 $3050 \sim 2860\text{cm}^{-1}$ (脂肪族和芳香族C—H伸缩振动)、 1444 和 1377cm^{-1} (脂肪族C—H弯曲振动)以及 $870 \sim 750\text{cm}^{-1}$ (芳香族面外C—H弯曲振动)出现很强的吸收峰,说明其除含芳香族C—H外,还含有较多的脂肪族C—H;而ICP在相应的位置出现的吸收峰均较弱,特别是在脂肪族C—H振动区域只能观察到微弱的吸收峰,说明其所含的脂肪族氢较少。图2是固体 ^{13}C -NMR结果, $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ (a区域)和 $0 \sim 5 \times 10^{-5}$ (b区域)分别为芳香碳和脂肪碳共振峰,其余的峰为旋转边带^[3]。AR树脂在b区域显示出明显的脂肪族碳共振峰;而ICP在相应的位置共振峰不明显。这一结果与上述H/C数据、红外结果相一致,都表明AR树脂中含有较多的环烷烃和烷基取代基,这些取代基的存在,使得AR树脂的软化点降低,且具有良好的高温流动性。

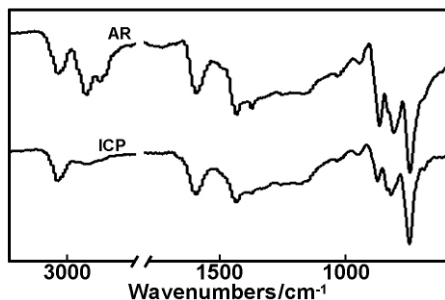


图1 原料的FT-IR光谱图

Fig 1 FT-IR spectra of raw materials

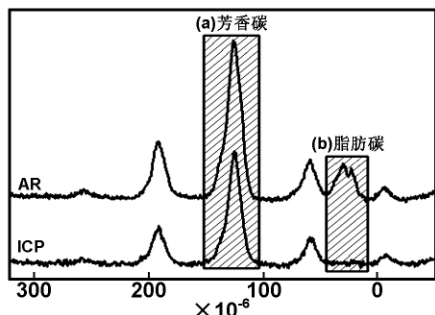


图2 原料的固体 ^{13}C -NMR图

Fig 2 Solid ^{13}C -NMR spectra of AR and ICP resins

NMPI、TI-NMPS、TS分别代表着沥青中分子量依次减少的 α 、 β 、 γ 3个不同组分。AR树脂这些组分的量分别为62.13%、6.29%、31.58%;ICP前两者的量分别为47.67%(小于AR树脂)和22.93%(远大于AR树脂),只有TS与AR树脂接近。这种组分的差别,表明ICP含有较多的中间分子量的 β 组分,AR树脂含有较多的较大分子量的 α 组分。但是,两者的软

化点却差别不大,说明AR树脂中较多的脂肪族侧基能令其软化点有效地降低。

POM照片(图3)显示,AR树脂为广域大流变体,中间相含量为100%,筹尺寸约为 $100\mu\text{m}$,具典型的向列相液晶结构^[4];而ICP表现为视野全黑,为无定形态。从XRD图谱(图4)可见,在 2θ 为 25° 的位置,AR树脂出现的是一个明显的衍射峰,表明其含有有序堆砌的类石墨结构单元;而ICP则为弥散的衍射峰,表明其分子排布松散,为无定形态。因而,AR树脂的密度($1.23\text{g}/\text{cm}^3$)大于ICP的密度($1.07\text{g}/\text{cm}^3$)。

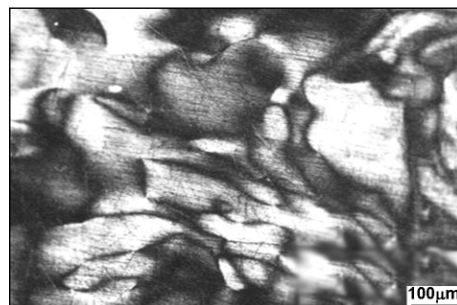


图3 AR树脂的POM图片

Fig 3 Optical microphotograph of AR resin

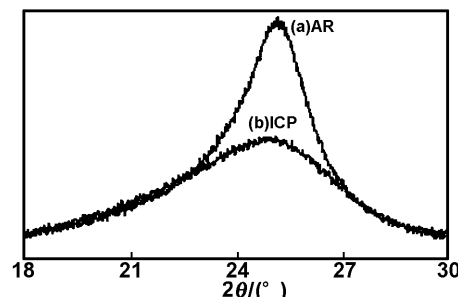


图4 沥青原料的XRD图

Fig 4 XRD profiles of AR and ICP

为了研究原料分子排布对其流动行为的影响,研究了AR树脂和ICP的粘度随温度的变化规律。从图5可以看出,AR树脂粘度随温度升高显著下降;而ICP粘度随温度的变化不显著。说明前者粘流活化能远大于后者,与文献^[5]报道的典型的向列型液晶以及各向同性沥青的粘流行为相一致,与偏振光显微镜观察的结果也相符。

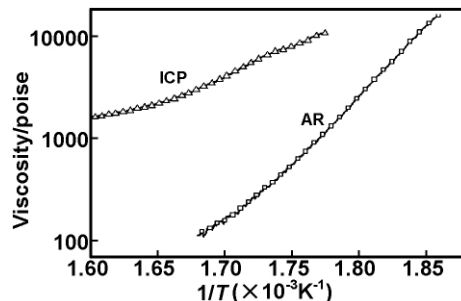


图5 原料的粘度-温度曲线

Fig 5 Viscosity vs temperature curves of AR and ICP resins

3.2 碳纤维的XRD与Raman分析

从碳纤维和原料的XRD图谱(图6与4)对比可

以看出,较之 AR 树脂,AR 碳纤维的衍射峰强度变大,半峰宽显著减小。表明高温碳化使得 AR 碳纤维的有序度增加,石墨化程度增大,而 ICP 碳纤维的衍射峰依然是弥散峰。AR 树脂经过熔融纺丝、氧化交联和高温碳化处理,其有序组织结构进一步紧密堆砌为石墨结构,且渐趋完整;而 ICP 沥青原料因缺乏有序结构单元,所制得的碳纤维依然为无定形相。由此可见,沥青原料的结晶性会“遗传”到碳纤维^[6]。

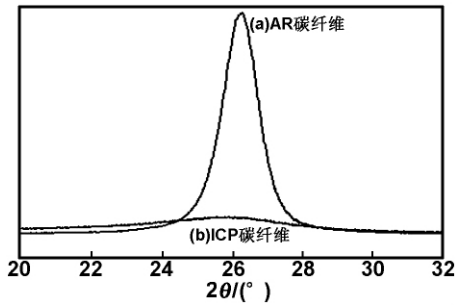


图 6 碳纤维的 XRD 图

Fig 6 XRD profiles of AR based carbon fiber and ICP based carbon fiber

图 7 为碳纤维的拉曼光谱。AR 和 ICP 碳纤维的拉曼光谱图和一般碳材料并无差异,都包括 1580cm^{-1} 处表征石墨中 SP^2 杂化键结构的 G 峰和 1360cm^{-1} 处表征碳材料无序结构的 D 峰^[7]。鉴于 G 峰和 D 峰 的物理意义,可用下式计算碳纤维中 sp^2 杂化碳原子的 相对含量,即碳纤维的石墨化程度:

$$R = \frac{I_D}{I_G} \quad (1)$$

其中, I_D 、 I_G 分别为 D 峰和 G 峰面积的积分强度。

此外, R 值还与碳纤维石墨片层的大小 (L_a) 存在着线性关系,其经验公式为^[8]:

$$\text{La}(0.1\text{nm}) = \frac{44}{R} \quad (2)$$

可见, R 值愈大,碳纤维的石墨化程度愈低,晶粒尺寸愈小。

由图 7 计算得 AR 碳纤维和 ICP 碳纤维的 R 值分别为 0.79 和 1.19。也表明 AR 碳纤维石墨化程度远大于后者,与 XRD 结果一致。

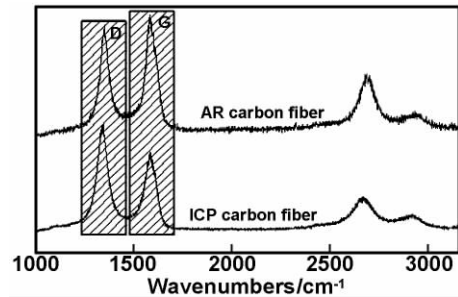


图 7 碳纤维的拉曼光谱

Fig 7 Raman spectra of carbon fibers

3.3 碳纤维截面结构研究

SEM 分析(图 8(a)~(c))表明,AR 原丝断面无明显缺陷;但是经过氧化交联,截面出现微小劈裂;随着后续碳化的进行,劈裂加大,截面呈典型的放射状结构。不同纺丝温度对 AR 纤维截面的这种演变过程没有影响,与文献[9]报道的中间相沥青基碳纤维低、高温纺丝分别获得放射状和洋葱状截面结构的结果不一致,可能是 AR 树脂本身的性质造成的。而 ICP 无论是原丝、氧化交联丝还是碳化后的碳纤维(图 8(d))都无劈裂现象。两种原料纤维的截面结构演变机制与原料中分子有序堆砌的程度一致,AR 树脂中有序堆砌的石墨结构单元在纺丝过程中经喷丝孔的剪切和拉伸进一步取向,不同的结构单元之间形成结合强度较低的界面,存在着应力集中;在氧化交联和高温碳化时,纤维的变形能力降低,从而在纤维沿截面半径收缩时在应力集中处开裂,形成放射状劈裂截面结构。而 ICP 沥青为无定形态,原丝中不存在类似 AR 纤维中的应力集中区域,高温碳化时分子沿纤维均匀收缩,并且收缩程度较小,因此纤维无劈裂,也没有石墨片层结构出现。

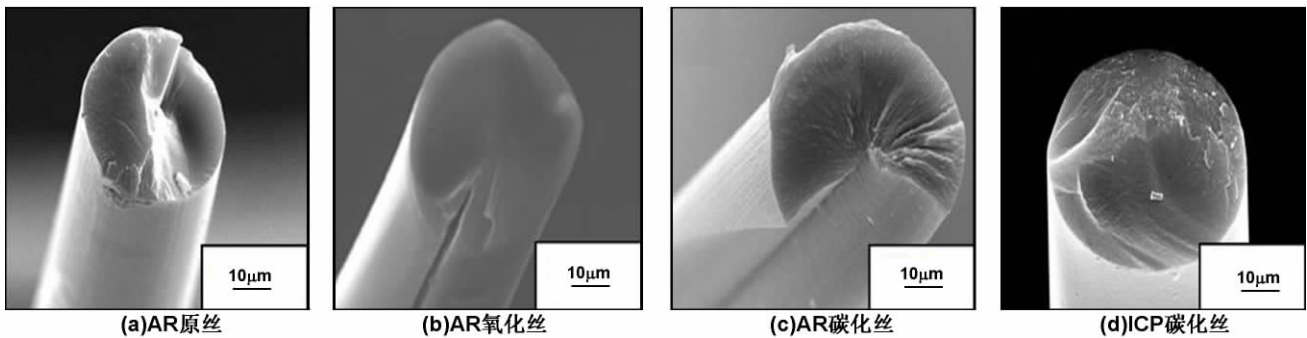


图 8 纤维的 SEM 图

Fig 8 Scanning electron micrographs of fibers

3.4 力学性能分析

密度和力学性能测试结果如表 2 所示。AR 树脂和 ICP 沥青的密度(表 1)分别为 1.23 和 $1.07\text{g}/\text{cm}^3$; 经过碳化处理,AR 和 ICP 碳纤维密度分别提高为

2.14 和 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 。说明在高温碳化过程中,两者均发生了不同程度的有序排列而收缩。前者有序排列程度较大,密度变化较为明显;而后者缺乏有序堆砌的石墨片层基本单元,收缩程度较小,密度变化也较小。

表2 不同原料碳纤维的性能

Table 2 The properties of the different carbon fibers

Sample	ρ (g/cm ³)	断裂伸长率 (%)	拉伸强度 (GPa)	弹性模量 (GPa)
AR	2.14	0.18	0.72	198
ICP	1.68	0.86	0.74	43

碳纤维的拉伸强度受分子有序排列和纤维缺陷的共同影响,而拉伸模量主要受分子有序排列的影响。从表2所示的力学性能数据可见,AR树脂分子的有序排列,形成了大劈裂结构,极大地损坏其碳纤维强度,致使其拉伸强度远小于理论值。但由于内部大量有序石墨结构的存在,其拉伸模量较大。ICP碳纤维的断裂伸长率较大,而拉伸强度和模量均较低,与其为无定形相的结论一致。

4 结 论

系统研究了AR、ICP两种树脂以及由其制得的相应碳纤维的性质。结果表明,AR树脂为100%中间相沥青,偏光织构显现出广域大流变体;而ICP为100%各向同性沥青。沥青原料的结晶性在经历熔融纺丝、氧化和碳化过程之后,仍然能够“遗传”给碳纤维,进而影响碳纤维的结构与性能。

具液晶性质的AR树脂存在一维有序结构,在纺丝过程中不同液晶区域之间存在结合强度较低的界面,并在后续的热处理过程中产生应力开裂,致使AR碳纤维形成劈裂放射状的截面结构,而损害其拉伸强度;而ICP沥青因无有序结构,其碳纤维无明显的劈裂

缺陷,由于ICP碳纤维没有有序石墨结构,其力学性能较差。

因此,合理改善沥青原料的结构与性质,比如,降低AR树脂的有序程度,或是增加ICP沥青的有序结构,减少原丝的应力集中区域,以避免其在热处理过程中的应力开裂,可能是改善碳纤维缺陷、提高其力学性能的有效途径之一。

参考文献:

- [1] 王茂章,贺福.碳纤维的制造、性质及其应用[M].北京:科学出版社,1984.1-2.
- [2] Mochida I, Shimizu K, Korai Y, et al. [J]. Carbon, 1990, 28(2-3): 311-319.
- [3] Azami K, Kato O, Takashima H, et al. [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 885-889.
- [4] Mochida I, Korai Y, Shimizu Y, et al. [J]. Tanso, 1992, 155: 370-378.
- [5] Dumont M, Dourges M A, Pailler R, et al. [J]. Fuel, 2003, 82: 1523-1529.
- [6] Edie D D, Fox N K, Barnett B C, et al. [J]. Carbon, 1986, 24(4): 477-482.
- [7] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. [J]. Carbon, 2005, 43(8): 1731-1742.
- [8] Tuinstra F, Koenig J L. [J]. J Chem Phys, 1970, 53(3): 1126-1130.
- [9] Hong S H, Korai Y, Mochida I. [J]. Carbon, 2000, 38(6): 805-815.

Effects of raw materials on structure and properties of pitch-based carbon fibers

LIU An-hua², YAO Yan-bo^{1,2}, SHU Xin^{1,2}, XIA Wen-li^{1,2}, DONG Yan-ming²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this paper, naphthalene mesophase pitch (AR resin) and isotropic coal tar pitch (ICP) were employed as raw materials to prepare carbon fibers. Effects of raw materials on the structure and properties of the resultant carbon fibers were systematically investigated. Results show that the one-dimensionally ordered mesophase structure in AR resin was elongated along the fiber axis during melt spinning, and interfaces were formed between mesophase domains, resulting in stress concentration in these regions. The stress was released in the process of carbonization, and the formed cracks had adverse effects on the mechanical properties of the carbon fibers. In contrast, ICP was free of the ordered structure and hence no preferred orientation formed in the process of melt spinning, and no stress concentration regions and no cracking occurred during carbonization. The amorphous nature made ICP-based carbon fibers poorly graphitized and brought in low mechanical properties. These results show that the nature of pitch has profound effects in the final carbon fibers. Therefore, adjusting nature of the raw materials is an effective way to improve the structure and properties of pitch based-carbon fibers.

Key words: carbon fiber; mesophase pitch; isotropic pitch